

INFRARED PHOTSENSITIVE COLOR RECORDING MATERIAL

Patent number: JP7228048
Publication date: 1995-08-29
Inventor: NAKAMURA KOTARO
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- International: B41M5/26; G03C1/52
- european:
Application number: JP19940021266 19940218
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP7228048

PURPOSE:To provide an IR photosensitive color recording material absorbing IR rays with a different wavelength to develop a different hue, requiring no post-treatment using a developer and capable of obtaining a color image of high quality.

CONSTITUTION:An IR photosensitive color recording material is obtained by at least two IR photosensitive recording layers absorbing infrared rays to develop colors on a support and the color forming component of each of the recording layers is composed of a combination of a diazo compd. and a coupling component or a combination of an electron donating dye precursor (color forming agent) and an electron acceptive compd. (coupler). The recording layers contain an IR absorbing substance and absorb IR rays having different wavelengths, pref., IR laser beams having different wavelengths to develop different hues.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 2 8 0 4 8

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/26			
G 0 3 C	1/52	A 9413-2 H	B 4 1 M	5/18 R
				D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 2 2 頁)

(21) 出願番号 特願平6-21266

(22) 出願日 平成6年(1994)2月18日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 孝太郎

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 赤外感光性カラー記録材料

(57) 【要約】

【目的】 異なる波長の赤外光を吸収して、異なる色相に発色させることができ、しかも、現像液を使用するなどの後処理が不要で、高品質のカラー画像を得ることができる赤外感光性カラー記録材料を提供すること。

【構成】 支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設け、それらの発色成分が、ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物

(顕色剤)の組み合わせであり、該記録層は赤外光吸収物質を含有し、各々波長の異なる赤外光、好ましくは赤外レーザービームを吸収して、異なる色相に発色する赤外感光性カラー記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも 2 層設けた記録材料であって、該記録層は、各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することを特徴とする赤外感光性カラー記録材料。

【請求項 2】 赤外光吸収物質が 700～1300 nm の範囲に吸収極大を有する状態で記録層に含有されていることを特徴とする請求項 1 の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項 3】 少なくとも 2 層の赤外感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の有する吸収極大波長が、少なくとも 20 nm 互いに異なっていることを特徴とする請求項 1 の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項 4】 少なくとも 2 層の赤外感光記録層が、赤外非感光層によって互いに隔てられて存在することを特徴とする請求項 1 の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項 5】 赤外感光記録層が、各々波長の異なる赤外光を吸収して、各々、シアン、マゼンタ、イエローの 3 色に発色することを特徴とする請求項 1 の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項 6】 発色成分が、ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせであることを特徴とする請求項 1 の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項 7】 赤外感光記録層が吸収する赤外光が、赤外レーザービームであることを特徴とする請求項 1 の赤外感光性カラー記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカラー記録材料に関し、特に、異なる波長の赤外光を吸収して、異なる色相に発色させることができ、しかも、現像液を使用するなどの後処理が不要で、高品質のカラー画像を得ることができる赤外感光性カラー記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー画像を形成する技術は、従来からカラー写真感光材料として膨大な技術開発がなされており、現在も続行中である。高品質の画像を得ることができるこのカラー写真システムは、銀化合物を必須の成分として含有するがために、現像、定着という液体による処理工程を経ねばならず、現像機の設置場所、現像液の品質管理、使用後の廃液の処分など、いくつかのやっかいな問題の対処を必要としている。また、写真材料でありながら、液体現像の代わりに熱現像を行ったり、現像シートと密着させて現像したりなど、さまざまな工夫がなされたシステムも実用化されているが、形成されたカラー画像が変色しやすかったり、廃棄物出たり、大画面の画像を得るのが難しかったりなどの問題があつて、汎用されるには到っていない。

【0003】一方、銀化合物を使用せずに、従って現像、定着などの液体による後処理が不要となる、カラー画像を形成する技術開発も活発に行われている。中でも、サーマルヘッドとの接触により得られる熱エネルギーを利用して画像を形成する、いわゆる感熱記録法は、使用する記録装置が簡便であるにもかかわらず、信頼性が高くメンテナンスも不要であることから、近年目覚ましい発展を遂げている。代表的な方法としては、色素を薄膜状に塗布した合成樹脂フィルム（インクシート）をサーマルヘッドと接触させて熱エネルギーを加え、色素の昇華性や低融点のワックスなど共存物の熔融などを利用する方式で、印可エネルギーの大きさに応じて、複数の色素を順次受像シートに転写させる、昇華転写方式、熔融転写方式などと呼ばれているものがあるが、いずれも使用後のインクシートが廃棄物として発生し、しかも画像情報が含まれているために、守秘の観点から、処分することが一層厄介な問題となっている。

【0004】この欠点を解消させるために、支持体上に異なる発色色相の感熱記録層を多層に積層し、異なる熱エネルギーを印可して、各々異なる色相に発色する（色分画という）ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性化合物（顕色剤）の組み合わせを利用しようとする、例えば、特開平 3-286888 号などに記載の提案がある。確かにこの方式によれば、廃棄物の発生もなく、簡便にカラー画像を得ることができるが、この方法とて、感熱記録方法には共通の問題、例えば、長期間使用するとサーマルヘッドが磨耗し、場合によっては破壊に到ることがあったり、記録中にサーマルヘッド表面に感熱記録材料の成分がカスとなって付着したり、サーマルヘッドと記録材料表面の接着が発生したりすることにより正しい記録画像が得られなかったり、また、サーマルヘッドの構造上の特質から発熱素子の加熱冷却の高速制御や発熱素子密度を大きくする上で限界があるため、高速記録や高密度、高画質記録には限界があつたりすることなど、を含んでいるものであり、その解決法は関心事となっている。

【0005】サーマルヘッドを用いる感熱記録方法においては、上記の如き問題点を解決するために熱源としてレーザー光を用い、感熱記録材料に対し非接触でかつ高速、高密度で熱記録を行なうことが提案されているほか、それに関連して、感熱記録材料にレーザー光を効率良く吸収させるための方法の提案も多くなされている。しかしながら、感熱記録層中にレーザーの発振波長に合った吸収波長を持つ物質を添加する場合、添加する光吸収物質は、可視領域に吸収がほとんどないことが必要とされるが、一般に可視領域に吸収を持たない光吸収物質は無機化合物に多く、その殆どのは光吸収効率が低く実用には程遠いものであるし、また、有機化合物を光吸収物質として用いた場合は、高い吸収効率が得られる

が、ほとんどの化合物では可視光領域にも吸収があるため、地肌部が着色してしまうという問題がある。特に、レーザーの発振波長に応じて異なる色相をもつカラー発色画像を得ようとする場合は、この光吸収物質の選択が極めて重要な課題となり、それゆえ、実用に耐え得る記録材料及び画像形成方法の提案は未だなされていないのが現状である。(例えば特開昭50-23617号、特開昭54-121140号、特開昭57-11090号、特開昭58-56890号、特開昭58-94494号、特開昭58-134791号、特開昭58-145493号、特開昭59-89192号、特開昭60-205182号、特開昭62-56195号公報)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像液を使用するなどの後処理が不要で、廃棄物の発生もなく、簡便で、かつ高速、高密度、高画質のカラー画像を得ることができる記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料であって、該記録層は、各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することを特徴とする赤外感光性カラー記録材料により達成された。

【0008】本発明において使用する赤外光は、赤外レーザービームであること、及び異なる色相を得るために少なくとも2層の赤外感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の有する吸収極大波長が、少なくとも20nm、特に好ましくは、40nm以上互いに異なっていること、及び少なくとも2層の赤外感光記録層に照射する赤外レーザービームの発振波長は、該感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の吸収極大波長の値を中心にしてマイナス20nmからプラス20nmの範囲、特に好ましくは、マイナス10nmからプラス10nmの範囲にあること、さらに発振波長そのものが、少なくとも20nm互いに異なっていることが、所望のカラー画像を混色なく形成するために必要である。

【0009】本発明のカラー記録材料に用いる発色成分は、加熱による物質の接触に基づいて化学的に発色反応を起こす物質であり、具体的にはジアゾ化合物とカップラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせである。これらの発色成分を赤外光吸収物質の近傍、好ましくは同一層に共存させることにより、該赤外光吸収物質が吸収した赤外レーザーは熱エネルギーに変換され、その熱によって発色反応を生じさせる。

【0010】本発明において赤外光吸収物質の選択は、高品位のカラー画像を得るためのほか、小型で安価な装置をつくるのに必要なレーザー出力をできるだけ小さく

済ますことのために極めて重要である。本発明において使用する赤外光吸収物質は、可視光領域の波長の光の吸収は少ないが赤外線領域の光の波長の吸収が特に高いという色素が好ましい。このような色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ピリリウム系またはチオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Cr等の金属錯塩系色素、ナフトキノ系またはアントラキノ系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系またはジインモニウム系色素、ニトロソ化合物等を挙げることができる。

【0011】これらの赤外光吸収物質は、700~1300nmの範囲に吸収極大を有する状態で記録層に含有されており、使用する赤外レーザーの波長に合わせて選択する。本発明には、赤外感光記録層が、発色成分と共に少なくとも20nm互いに分離して吸収極大を有する赤外レーザー吸収物質を含有し、順次もしくは同時に照射された各々波長の異なる赤外レーザーを吸収して、各々、シアン、マゼンタ、イエローの3色に発色するフルカラー記録材料が含まれる。本発明において、赤外感光記録層中の発色成分の中に、光分解性のジアゾニウム化合物が含まれる場合には、該記録層の発色反応が終了した後、紫外光照射などにより、未反応の該ジアゾニウム化合物を失活させる、いわゆる定着工程を設けることもできる。

【0012】本発明のカラー記録材料において、使用される素材について詳細に説明する。本発明のカラー記録材料に用いる発色成分は、加熱による物質の接触に基づいて発色反応を起こす物質であり、具体的にはジアゾ化合物とカップラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせである。以下にジアゾ化合物とカップラーの組み合わせについて、詳述する。

【0013】ジアゾ化合物としては、下記に示す化合物群があるが本発明はこれによって限定されるものではない。「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」(角田隆弘、山岡亜夫著、日本写真学会誌29(4)197~205(1965))や特開平2-136286号等に記載されているジアゾ化合物、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物であり、代表的なジアゾ化合物としては、4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゼンジアゾニウム、3-クロロ-4-ジオクチルアミノ-2-オクチルオキシベンゼンジア

ゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル) ピペラジノ) ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) ブチル) ピペラジノ) ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2-クロル-5-メトキシ-4-ピペラジノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(4-メトキシ) フェニルチオベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(4-メトキシ) ベンズアミドベンゼンジアゾニウム、4-ピロリジノ-5-メトキシベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(4-クロロフェニルチオ) ベンゼンジアゾニウム、2-ヘキシルオキシ-4-(N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ) エチルアミノ) ベンゼンジアゾニウムなどがある。上記ジアゾ化合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、 $C_n F_{2n+1} COOH$ (n は1~9の整数)、 $C_m F_{2m+1} SO_3 H$ (m は1~9の整数)、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、金属ハライド(塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなど)などが挙げられる。

【0014】本発明で使用するジアゾ化合物は、後述するカップリング成分と反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。この発色系における色相はジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により決定される。従って、良く知られているようにジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相をかわることができ、組み合わせ次第で略任意の発色色相を得ることができる。また、2種以上のジアゾ化合物を併用して用いることもできる。

【0015】本発明に用いられるジアゾ化合物は、記録前の記録材料保存中に生じる着色(かぶり)や、該化合物の不安定性に基づく分解を防止するために、マイクロカプセルに内包して用いることが望ましい。

【0016】本発明に用いられるジアゾ化合物と熱時反応して発色するカプラーとしては、該ジアゾ化合物とカップリング反応してアゾ色素を生成することが可能な有機化合物である。用いられるカプラーとしては、塩基性雰囲気中でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するもので、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げら

れる。

【0017】レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、ベンゾイルアセトニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、2-[3- α -(2, 5-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタンアミドベンズアミド]フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-デシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアセトアニリド、2-クロル-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-(2-テトラデカノキシフェニル)-2-カルボキシメチルシクロヘキサン-3, 5-ジオン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロンなどである。これらのカップリング成分の詳細は特開昭62-146678号に記載されている。これらのカップリング成分は単独でも2種以上の併用でも用いることができ、必要に応じて任意の色相を得ることもできる。

【0018】本発明においてジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせを用いる場合、カップリング反応が塩基性雰囲気中で起こりやすいため、発色助剤として塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質としては水不溶性または難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機および有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素およびその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は例えば特開昭61-291183号等に記載されている。これらの塩基性物質は2種以上併用して用いることができる。

【0019】本発明において、ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は、0.1~30重量部、塩基

性物質は、0.1～30重量部の割合で使用することが好ましい。

【0020】本発明の発色助剤に含まれるものとして、他に低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物を加えることができる。これらの化合物は、カップリング成分あるいは、塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度が得られるものと考えられる。

【0021】本発明の発色助剤にはまた、熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50°C～150°Cの物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、或いは塩基性物質を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、脂肪酸アミド、N-置換脂肪酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。

【0022】本発明のカラー記録材料における赤外感光記録層は、実質的に透明である方が画像品質を向上させることができる。この場合には、カプラー及び発色助剤を固体分散させるのではなく、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを水溶性高分子を保護コロイドとして及び必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0023】次に、電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性化合物（顕色剤）の組み合わせについて、詳述する。電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及びキサンテン系化合物が、発色濃度が高いので有用である。これらの物質の具体例については特開昭61-24495号に詳細に記載されている。下記に代表的な化合物を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0024】3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-

トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー；3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン等がある。

【0025】これらの電子供与性無色染料と組み合わせる電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられる。電子受容性化合物の例としては、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチル-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、4-(β -p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体、またはその多価金属塩(特に亜鉛、アルミニウムが好ましい)、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエ

ルテル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、β-レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類、p-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられ、単独もしくは2種以上混合して用いられる。このなかで発色性向上の目的にはビスフェノール類が好ましい。顕色剤は発色剤の50~800重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは100~500重量%である。

【0026】本発明において電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせを用いる場合は発色剤と顕色剤の発色反応を促進し、より少ない熱エネルギーでの記録を可能にするため必要に応じて増感剤を併用してもよい。増感剤の例を挙げると、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、β-ナフチル-ベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、ステアリン尿素、p-ベンジルピフェニル、ジ(2-メチルフェノキシ)エタン、ジ(2-メトキシフェノキシ)エタン、β-ナフトール-(p-メチルベンジル)エーテル、α-ナフチル-ベンジルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-イソプロピルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-ターシャリーオクチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(4-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロルフェノキシ)エタン、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジエチレングリコールビス(4-メトキシフェニル)エーテル、4-エトキシフェニル-p-クロルベンジルエーテル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-フェノキシプロパン、1,3-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン、3-メチル-4-クロルフェニル-p-メトキシベンジルエーテル、3,5-ジメチル-4-クロルフェニル-p-メトキシベンジルエーテル、4-クロルフェニル-p-メトキシベンジルエーテル、1-フェノキシ-2-(4-メトキシフェノキシ)プロパン、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)エステル等が挙げられる。これらの増感剤は、単独あるいは混合して用いられる。十分な熱応答性を得るためには、顕色剤に対し、10~200重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~200重量%である。増感剤はあらかじめ発色剤ないし顕色剤と熱共融物を作成した後使用しても良い。

【0027】本発明において使用する発色成分である電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)は、単に感熱層中に固体分散して用いてもよいが、感熱層の透明性向上の観点、常温で発色成分の接触を防止するといった記録前の材料保存性の観点(カブリ

防止)、および希望のレーザーエネルギーで発色させるような感度制御の観点等から、発色剤および顕色剤を各々異なるマイクロカプセルに内包せしめて用いるか、発色剤または顕色剤のいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を固体分散するか、あるいは水に不溶性または難解性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを水溶性高分子を保護コロイドとして必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0028】本発明のジアゾ化合物や電子供与性無色染料を含有させたマイクロカプセルは、界面重合法、内部重合法、外部重合法など例えば特開昭59-190886号に記載の方法で調製することができる。マイクロカプセルの壁を形成するポリウレタ、ポリウレタンは相当するモノマーを上記記載の方法で重合して得ることができるが、モノマーの使用量は該マイクロカプセルの平均粒径0.3μ~12μ、壁厚0.01~0.3になるように決定される。また、ジアゾ化合物や電子供与性無色染料は、0.05~5.0g/m²塗布することが好ましい。

【0029】本発明で使用するマイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法のいずれの方法も採用することができるが、特に、ジアゾニウム塩、電子供与性無色染料等を含有した芯物質を、水溶性化合物を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。高分子を形成するリアクタントは、油滴の内部にも又は油滴の外部にも添加することができる。

【0030】高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレタ、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレタ、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくは、ポリウレタン及びポリウレタである。高分子物質は2種以上併用することもできる。

【0031】前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、ポリウレタをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を2個以上含むプレポリマー、ピペラジンもしくはその誘導体またはポリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。また、例えばポリウレタとポリ

アミドからなる複合壁もしくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えばポリイソシアナートと酸クロライドもしくはポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後、加温することにより調整することができる。これらのポリウレタとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0032】さらに、本発明のジアゾ化合物や電子供与性無色染料を含有させたマイクロカプセルは、常圧で40°C以上95°C以下の沸点をもつ非水溶媒に芯物質及び互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に分散乳化後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して非水溶媒を留去させ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加及び重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させて製造された実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを用いてもよい。

【0033】本発明で使用するマイクロカプセルの芯物質には赤外光吸収物質を含有させることもできる。それらは、マイクロカプセルの外部に、あるいはマイクロカプセル壁中に含有せしめても良い。同時に2箇所以上に含有せしめても良い。

【0034】本発明に用いられるカップリング成分、塩基性物質、その他の発色助剤は、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできる。好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを調製する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる（例えば、特開昭59-190886号参照）。この場合、水溶性高分子溶液に対してジアゾ化合物、カップリング成分、発色助剤はそれぞれ5～40重量%になるように投入される。分散された粒子サイズは10μ以下になることが好ましい。

【0035】本発明において使用する赤外光吸収物質について詳述する。本発明において使用する赤外光吸収物質としては、水溶液あるいは有機溶媒に溶解された状態で、可視光領域の吸収が小さく赤外光領域の吸収が特に

大きいという色素が好ましいが、それ以外にも水溶液状態では可視光領域に吸収極大波長を有して着色していても、該水溶液の水分を除き、乾燥状態にした場合には、色素の化学構造に基づく分子の存在状態の変化によって可視光領域の吸収極大波長が長波側へ、即ち赤外領域へシフトするような色素も好ましい。このような色素を記録層に添加した場合には、塗布時には着色していても、記録層が乾燥された後には無色化するので、記録材料の地肌を白色または無色に近くすることが可能である上、赤外光の吸収効率を向上させることもできるからである。シアニン系色素は、特にこのような特性をもっており本発明にとってはより好ましい。シアニン系色素は勿論、そのような特性を持たない色素であっても、非感光性ハロゲン化銀微粒子に色素を吸着させる方法、高沸点オイルに色素を溶解し乳化分散する方法、色素を微粒子状として固体分散させる方法、色素を会合体（凝集体という）として存在させる方法等により吸収極大波長を赤外領域へシフトさせることができる。これらの方法の中でも、感熱記録材料の製造適性の観点から、染料を水に溶解させて水溶液とした後、該水分を除き、感熱層中に凝集体として存在せしめる方法が好ましい。

【0036】本発明において、使用する赤外レーザーの発振波長と20nm以上吸収極大波長が異なる赤外吸収物質を用いると、赤外光吸収物質が吸収する赤外光エネルギーの吸収効率が低下してしまうために変換される熱エネルギーがそれに応じて小さくなり、該赤外感光記録層は発色することができない。本発明において、特に好ましく使用される赤外光吸収物質の具体例を下記に示す。

【0037】(1) シアニン系色素：

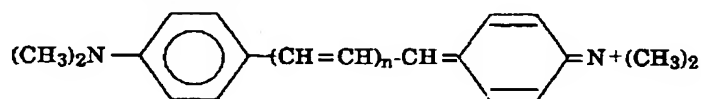
【0038】

【化1】



【0039】

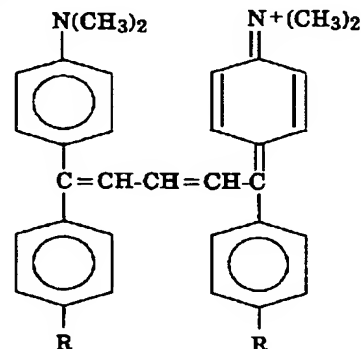
【化2】



【0040】但し、nは2または3である。

【0041】

【化3】



13

【0042】但し、Rは水素原子またはジメチルアミノ基である。

【0043】

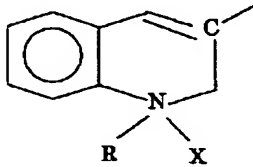
【化4】



【0044】但し、Aは下記の式で表される基である。

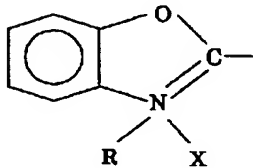
【0045】

【化5】



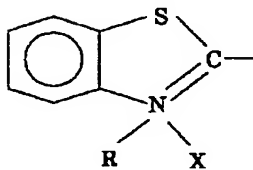
【0046】

【化6】



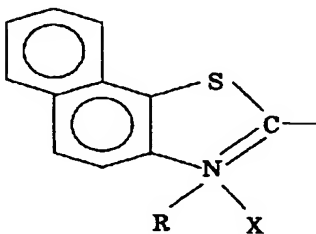
【0047】

【化7】



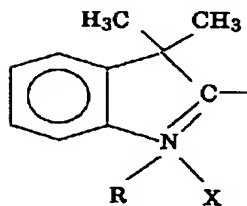
【0048】

【化8】



【0049】

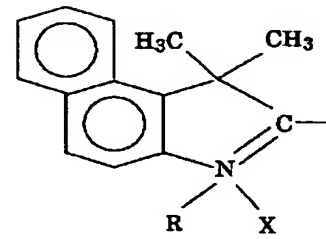
【化9】



【0050】

【化10】

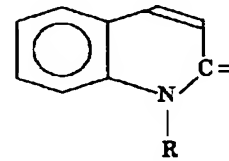
14



【0051】また、Bは下記の式で表される基である。

【0052】

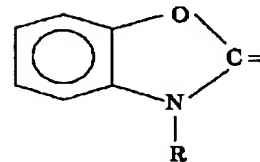
10 【化11】



【0053】

【化12】

20



【0054】

【化13】

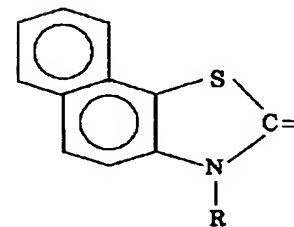
30



【0055】

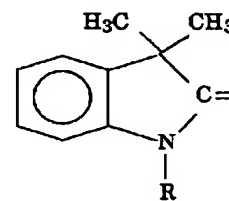
【化14】

40



【0056】

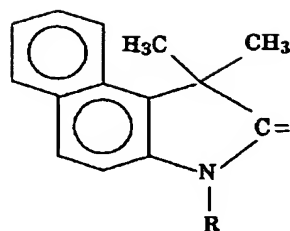
【化15】



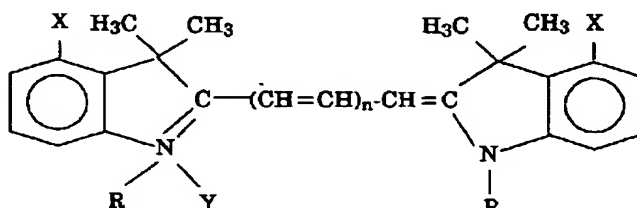
50 【0057】

15

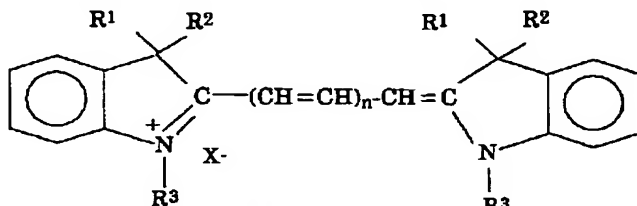
【化16】



【0058】上記の(化5)～(化16)において、Rはアルキル基、Xは対イオンであり、ベンゼン環またはナフタレン環には塩素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよく、nは0～3の整数である。



【0062】但し、Rは置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、またはアルケニル基を、Xは水素原子またはハロゲン原子を、Yはハロゲン原子、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチル*



【0064】但し、R¹、R²及びR³はそれぞれ置換または未置換のアルキル基であって、互いに同じであっても異なってもよく、X⁻は過ハロゲン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンまたはアルキル硫酸イオンである。nは0～3の整数であり、インドレニン環の4位、5位、6位及び7位のうち少なくとも一つにハロゲン原子が存在するとともに、場合によっては他の位置に更にハロゲン原子が存在してもよい。または、場合により、ベンゼン環は、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリル基またはアリルカルボニル基で置換されていてもよい。

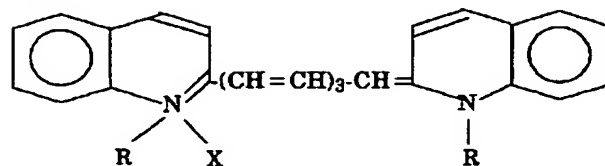
【0065】

【化20】

16

【0059】

【化17】



【0060】但し、Rはアルキル基であり、Xはハロゲン原子である。

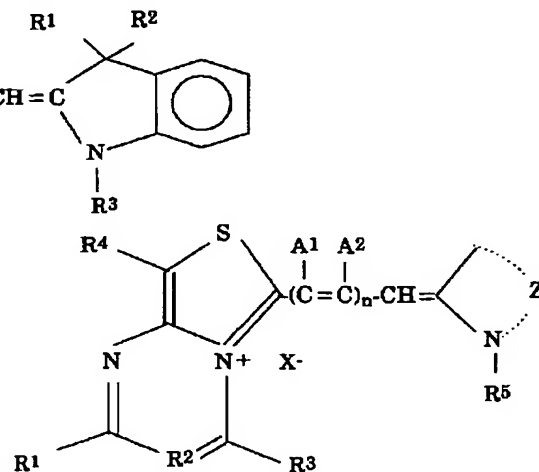
【0061】

【化18】

20*スルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートを、nは0～3の整数を表す。

【0063】

【化19】



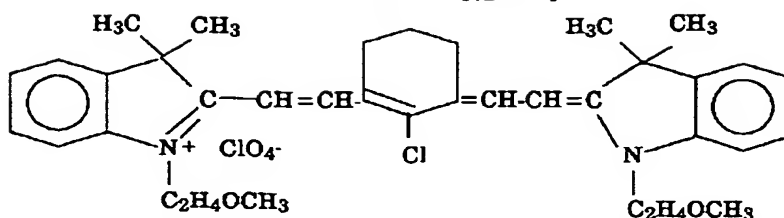
【0066】但し、A¹及びA²はそれぞれ水素原子、置換または未置換のアルキル基であり、Zは5員の複素環を形成するのに必要な原子団、R¹、R³、R⁴、R⁵はそれぞれ水素原子、置換または未置換のアルキル基であり、R⁵は、Zとともに6員の複素環を形成しても良い。R²は、置換または未置換のメチン基または窒素原子を表し、X⁻はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートであり、nは0～2の整数である。

17

18

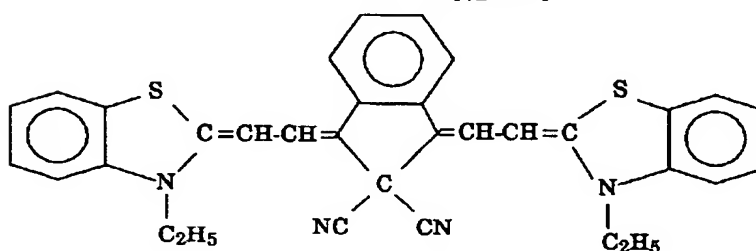
【0067】

* * 【化21】



【0068】

※ ※ 【化22】

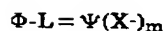


【0069】

【0072】

【化23】

【化24】

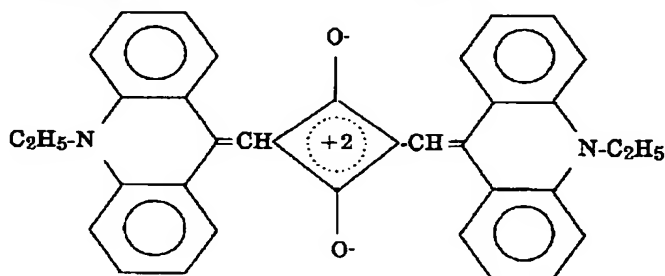


【0070】但し、 Φ 及び Ψ はそれぞれ芳香族環が縮合していてもよいインドール環、チアゾール環残基、オキサゾール環残基、セリナゾール環残基、イミダゾール環残基またはピリジン環残基であり、Lはモノカルボシアニン、ジカルボシアニン、トリカルボシアニンまたはテトラカルボシアニンを形成するための連結基であり、mは0または1である。

【0071】(2) スクワリウム系色素：

【0073】

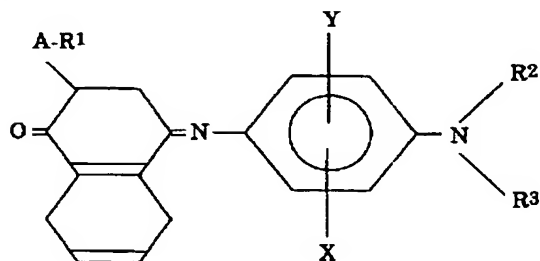
【化25】



【0074】(3) インドフェノール系色素：

【0075】

【化26】



【0076】但し、X及びYはそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の置換または未置換のアルキル基、アリール基、複素環またはシクロアルキル基であり、Aは-NHCO-または

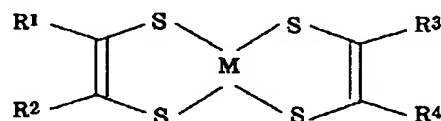
-CONH-である。

【0077】(4) 金属錯塩系色素：

【0078】

【化27】

40

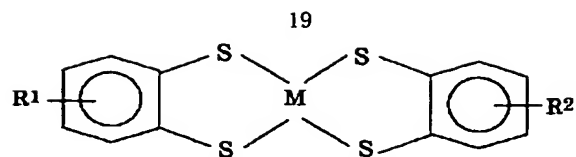


【0079】但し、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれアルキル基またはアリール基であり、Mは二価の遷移金属原子(Niなど)である。

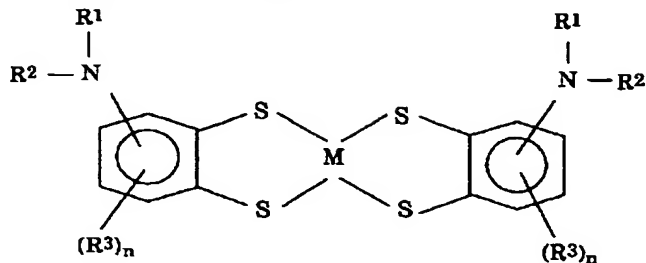
【0080】

【化28】

50



【0081】但し、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基*



【0083】但し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ置換または未置換のアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基、ハロゲン原子または $-N(R^4)$ (R^5) 基 (ここで、 R^4 及び R^5 はそれぞれ置換または未置換の※

*またはハロゲン原子であり、Mは二価の遷移金属原子 (Ni など) である。

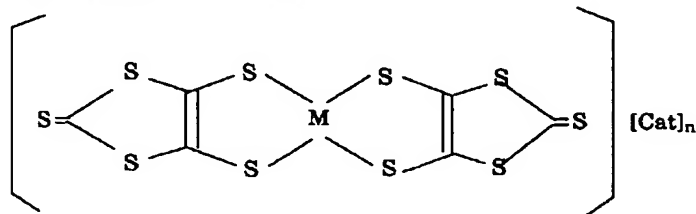
【0082】

【化29】

※アルキル基またはアリール基である)、Mは二価の遷移金属原子 (Ni など)、nは0~3の整数である。

【0084】

【化30】

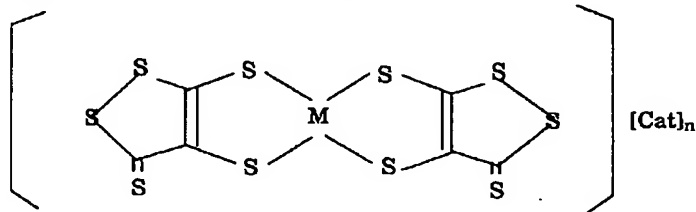


【0085】但し、[Cat] は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオン、MはNi、Cu、Co、PdまたはPtであり、nは1または2である。

★【0086】

【化31】

★



【0087】但し、[Cat] は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオン、MはNi、Cu、Co、PdまたはPtであり、nは1または2である。

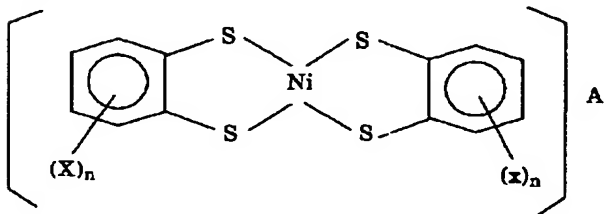
【0089】但し、Xは水素原子、臭素原子またはメチル基であり、nは1~4の整数であり、Aは第四級アンモニウム基である。

【0088】

【0090】

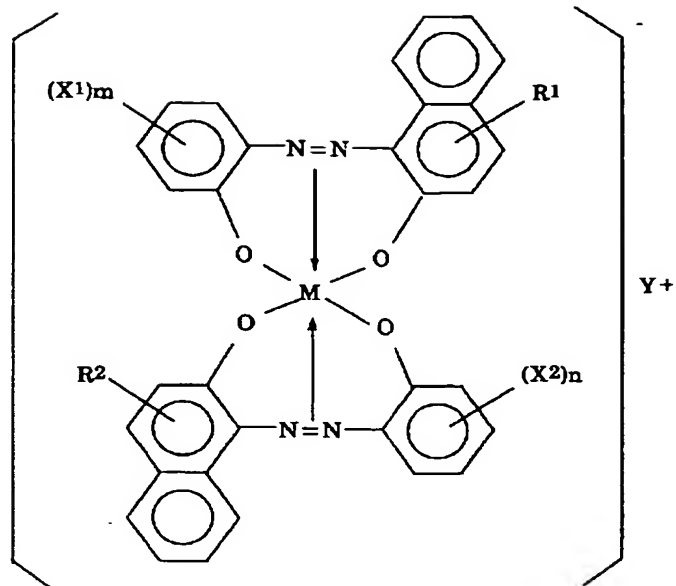
【化32】

【化33】



21

22

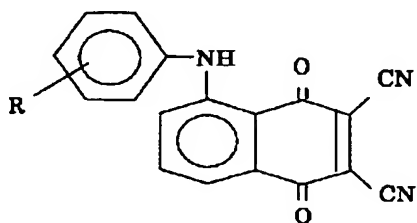


【0091】但し、 X^1 及び X^2 はそれぞれニトロ基またはハロゲン原子であり、 m 及び n はそれぞれ 1~3 の整数、 R^1 及び R^2 はそれぞれアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基（置換ベンゾイルアミノ基を含む）であり、 X^1 と X^2 、 m と n 及び R^1 と R^2 はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよく、 M は Cr または Co 原子であり、 $Y+$ は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム（置換脂肪族アンモニウムを含む）または脂肪族アンモニウムである。

【0092】(5) ナフトキノン系、アントラキノン系色素：

【0093】

【化34】

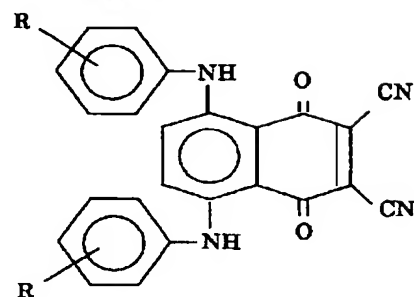


【0094】但し、 R は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または置換アミノ基である。

【0095】

【化35】

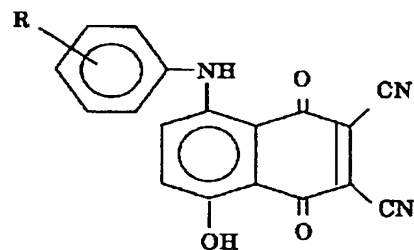
20



【0096】但し、 R は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または置換アミノ基である。

【0097】

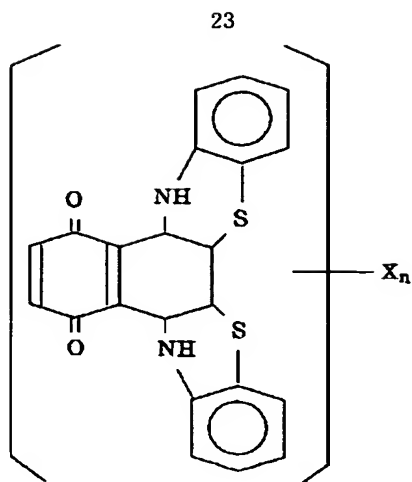
30 【化36】



【0098】但し、 R は水素原子、アルキル基、アリール基または置換アミノ基である。

40 【0099】

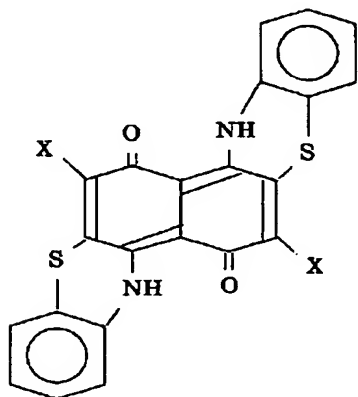
【化37】



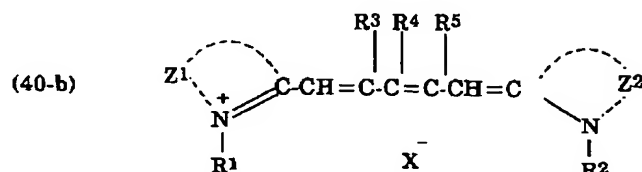
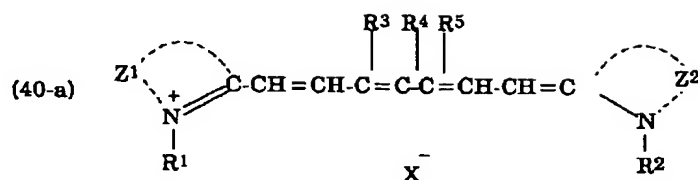
【0100】但し、Xはハロゲン原子であり、nは0～10の整数である。

【0101】

【化38】



20

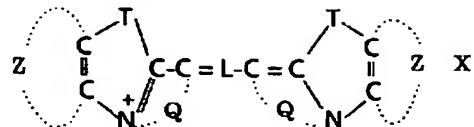


【0105】式中、Z¹ 及び Z² は環を形成するための非金属原子群、R¹ 及び R² はアルキル基、R³ 及び R⁵ は各々水素原子又は連結して5員環を形成するのに必要な原子、R⁴ は水素原子または1価の基、X⁻ はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

【0106】

【化41】

40



【0107】式中、Zはベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための非金属原子群、Tは5又は6員環を形成するのに必要な原子、QはNとCとを連結して5、6もしくは7員環を形成するための原子団、Lは5もしくは7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3価の連結基、X⁻ はハロゲンイオン

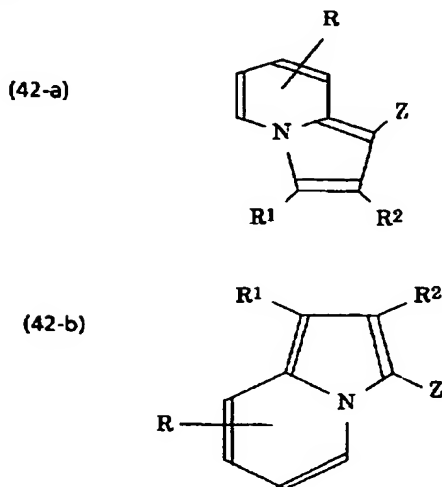
50

25

ン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

【0108】

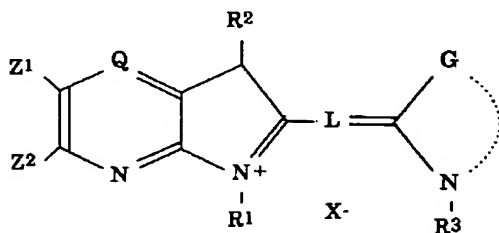
【化42】



【0109】式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はピリジン環に縮合するベンゼン環、R¹及びR²は水素原子、アルキル基又はアリール基、Zは末端に窒素原子又は酸素原子をもつ、ピロコリン核の窒素原子との間に共役を完成するのに必要な原子団である。

【0110】

【化43】



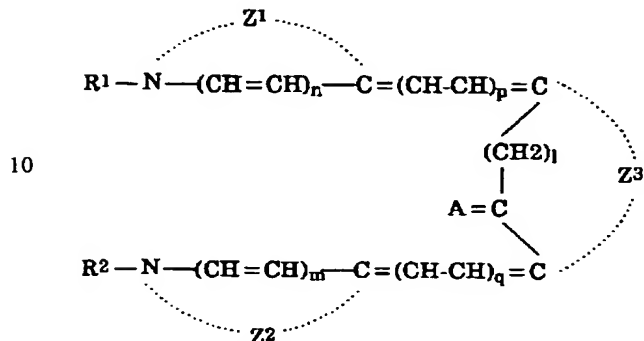
【0111】式中、Z¹及びZ²は互いに連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよいアルキル基、アリール基又はアルケニル基、Qは窒素原子又は置換、非置換のメチン基、R¹、R²及びR³はこれらの少なくとも一つの基がLと連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよいアルキル基、アリール基又はアルケニル基、Lは置換、非置換のメチン基、又はこれらの3、5もしくは7個が共役二重結合を形成するように連結されてなる三価の基、Gは5又は6員環を形成するために必要な原子団、X⁻はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチ

26

ルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

【0112】

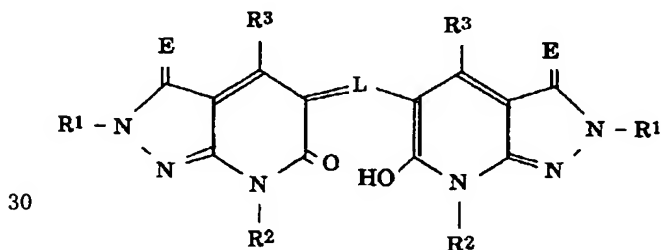
【化44】



【0113】式中、Z¹及びZ²は含窒素複素環を形成するのに必要な原子群、Z³は5又は6員環を形成するのに必要な2価の炭化水素基、R¹及びR²は水素原子又はアルキル基、Aは酸素原子、硫黄原子、イミノ基、l、m及びnは0又は1、p及びqは、0、1又は2である。

【0114】

【化45】



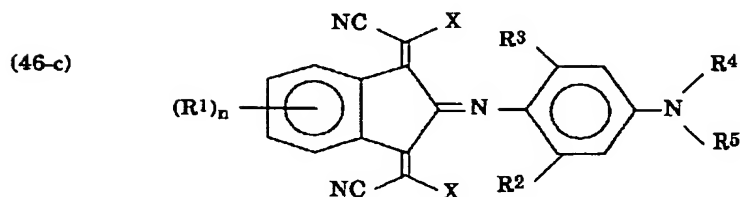
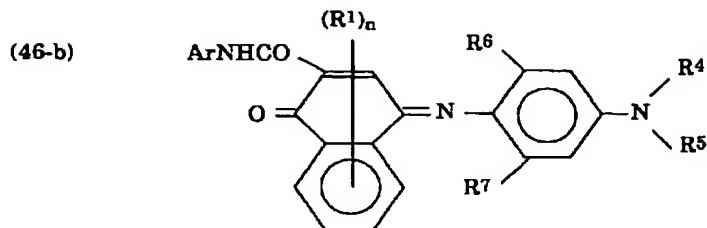
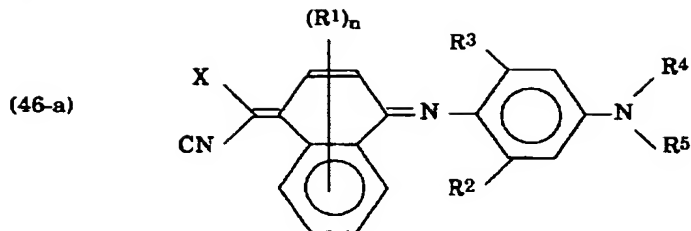
【0115】式中、Lはメチン基又はこれらが共役二重結合で連結されてなるトリメチン鎖もしくはペンタメチン鎖、Eは酸素原子、硫黄原子、NR⁴、R¹及びR⁴は互いに連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよいアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基、R²は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又は複素環基、R³は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基及びその塩、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基により連結された置換基である。

【0116】

【化46】

27

28

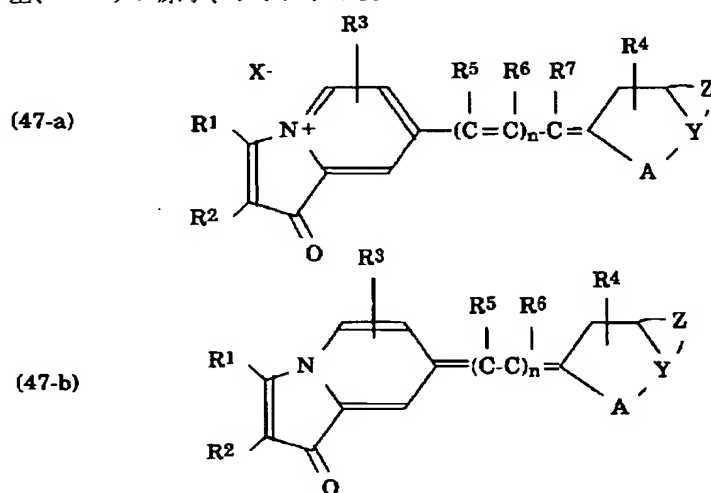


【0117】式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、 n は 0~3、 R^4 及び R^5 は互いに結合して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基又はアリール基、 R^6 及び R^7 はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルア*30

*ミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基又はウレイド基、 X はシアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルホニル基、 Ar はアリール基又はヘテロアリール基である。

【0118】

【化47】



【0119】式中、 R^1 及び R^2 はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基又はヘタリール基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、

シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、 Y は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子又はリン原子、 A 及び Z は、各々独立に脂肪環又は複素環を形成するのに必要な原子、但し、 Y が窒素原子又はリン原子の場合は、 Z は環状構造を形成するのに必要な原

29

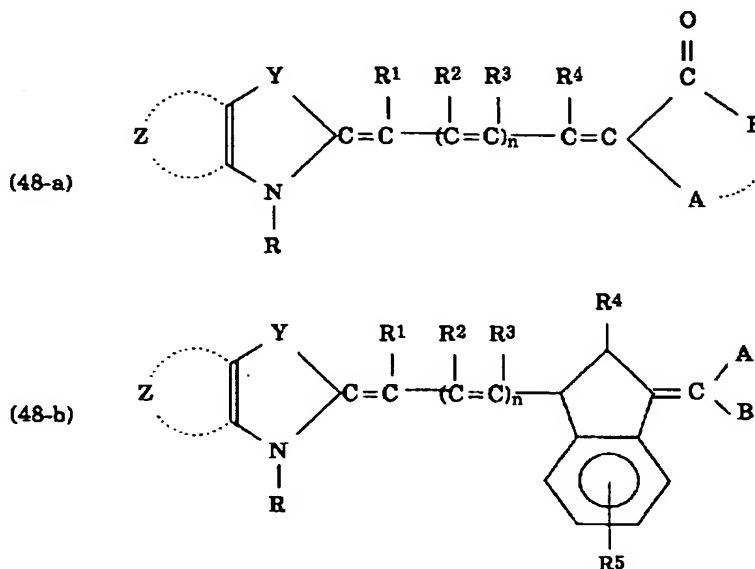
子、nは0～2、X はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキ*

30

*シレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

【0120】

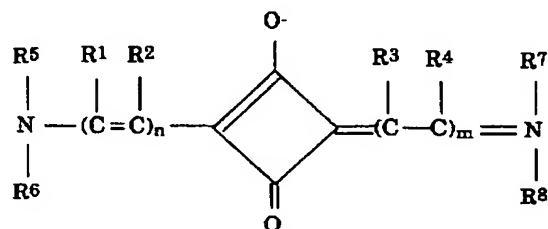
【化48】



【0121】式中、Rはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘタリール基、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はこれらの任意の2つが互いに結合して5～7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基である。Aは $-\text{CO}$ 、 $-\text{CO}_2$ 、 $-\text{CONHR}^6$ 、 $-\text{CON}$ (R^6)₂、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}$ (R^6)₂、 $-\text{SR}^6$ 又は $-\text{CN}$ であり、Bは $-\text{NHR}^6$ 、 $-\text{N}$ (R^6)₂、 $-\text{OR}^6$ 、 $-\text{SR}^6$ 又は R^6 であるか、あるいは、AとBとが互いに結合もしくは R^3 もしくは R^4 と結合して5～7員の脂肪環又は複素環を形成してもよい。 R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘタリール基、Yは5又は6員環を形成するのに必要な原子、Zは5～7員の脂肪環又は複素環を形成するのに必要な原子団、nは0～5である。

【0122】

【化49】

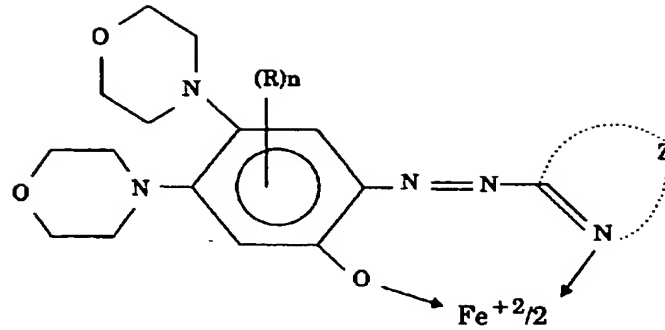


【0123】式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はこれらの任意の2つが互いに結合して5～7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、あるいは、 R^5 、 R^6 、 R^7 、もしくは R^8 と結合して5～7員の脂肪環又は複素環を形成してもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はこれらの任意の2つが互いに結合して5～7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘタリール基、n及びmは1～4である。

【0124】

【化50】

40



【0125】式中、Rは水素原子、アルキル基、アリー
ル基、ヘタリール基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素
原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル
基により連結された置換基、Zは5～7員の窒素含有複
素環、芳香環又は融合環を形成する原子団、nは0～2
である。

【0126】本発明で使用する赤外光吸収物質は、複写
材料の地肌の白色度を高めると共に、赤外光の吸収効率
を高める観点から、該色素の水溶液の吸収極大波長より
50nm以上長波長であって且つ700～1300nm
の範囲に吸収極大波長を有する状態で記録層に含有され
ることが好ましい。

【0127】上記の状態にする方法としては、非感光性
ハロゲン化銀微粒子に赤外光吸収物質を吸着させる方
法、高沸点オイルに該光吸収物質を溶解し乳化分散する
方法、該物質を微粒子状として固体分散させる方法、該
物質を会合体（凝集体ともいう）として存在させる方法
等がある。これらの方法の中でも、カラー記録材料の製
造適性の観点から、赤外光吸収物質を水に溶解させて水
溶液とした後、該水分を除き、記録層中に凝集体として
存在せしめる方法が好ましい。

【0128】本発明で使用する赤外光吸収物質は、各記
録層毎に0.01～5g/m²、好ましくは0.05～
2g/m² になるように含有される。これらの赤外光吸
収物質は、それぞれの吸収極大波長における光学濃度と
して、少なくとも0.5、好ましくは1.0以上となる
ように記録層中に存在することが、赤外光を有効に吸収
するために必要である。

【0129】本発明のカラー記録材料は、発色成分及び
赤外光吸収物質やその他の添加物を含有した塗布液を調
製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上に公知の塗
布方法、例えば、原崎勇次著「コーティング工学」25
3頁（1987年朝倉書店発行）に記載の方法から選択
し、逐次多層もしくは同時多層塗布により記録層を設け
る。

【0130】本発明のカラー記録材料においては、記録
層液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を
保持するために、メチルセルロース、カルボキシメチル
セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼ
ラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビ

ニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及
びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリ
エチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレー
ト及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリ
ウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等を塗布時にバイン
ダーとして追添加して使用することもできる。

【0131】また、本発明のカラー記録材料において
は、物理的な力（折れ、ひっかき、こすれなど）や水分
の付着などによる塗膜の破壊を防ぐために、これらのバ
イダーと化学的に結合して塗膜の強度を発現させる物
質、例えば、ポリビニルアルコールに対するホウ酸やゼ
ラチンに対するジアルデヒド類、ジビニルスルホン類な
どを併用することも好ましい。

【0132】さらに、支持体の上に特開昭61-549
80号公報等に記載した中間層を設けた後、記録層を塗
布することもできる。

【0133】本発明に使用される支持体としては、透明
なもの、不透明なものいずれも使用することができる。
それらのものとして、紙、合成紙、紙に高分子フィルム
をラミネートしたもの、アルミ蒸着ベース、高分子フィ
ルムに白色顔料をコートしたもの、高分子フィルムにさ
らに異種の高分子フィルムをラミネートしたもの、等を
挙げることができる。支持体に用いられる紙としては通
常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに
用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他
アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイ
ジングされた、熱抽出pHが6～9の中性紙（例えば、特
開昭55-14281号）を用いることもできる。

【0134】また、支持体に用いられる紙以外のものと
しては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテ
レフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロ
ースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチ
レンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン
フィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリアミドフィ
ルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフ
ィルム、ポリアクリル酸共重合体フィルム、ポリカーボ
ネートフィルム等が挙げられ、これらを単独或いは貼り
合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、
10～200μmのものが用いられるが、必要に応じて耐
熱処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0135】本発明においては、支持体から記録層が剥離することを防止するため、記録層を支持体上に塗布する前に、支持体の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層の素材としては、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース等が用いられる。下塗り層の塗布量は $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0136】本発明のカラー記録材料の赤外感光記録層において、赤外光を吸収して熱に変換させることのできる前記赤外光吸収物質がマイクロカプセルの内部、外部および壁内部のいずれか1箇所以上含有している場合は、前記赤外光吸収物質が照射された赤外光を吸収してそのエネルギーを熱エネルギーに変換する。これにより前記マイクロカプセルが加熱されて物質透過性となり、マイクロカプセル内外の反応物質がマイクロカプセル壁を透過接触して発色する。

【0137】本発明で用いられるレーザービームは、赤外領域にその波長を持つものが使用される。その具体例としては、ヘリウム-ネオンレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、YLFレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが挙げられる。

【0138】

【発明の効果】支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料において、該記録層が各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することができることを特徴とする赤外感光性カラー記録材料を用いると、発振波長の異なるレーザーを使用し、記録材料の受けるエネルギーを調整しながらレーザーを照射することにより、白地部の着色がほとんどなく、しかも混色のない多色カラー画像が得られた。

【0139】

【0144】（塗布液の調製）電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液50部と電子受容性化合物分散液100部を混合し、さらに赤外光吸収色素溶液30部を加えてシアン感熱記録層塗布液を得た。

【0145】（2）マゼンタ記録層液の調製

（ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製）4-N-（2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオ

*【実施例】本発明の効果を一層明確なものとするために、以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色からなるフルカラー記録材料の作製例を実施例として、示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例において「%」は、特に記載のない限り「重量%」を意味するものとする。

【0140】（実施例1）

（1）シアン記録層液の調製

（電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製）

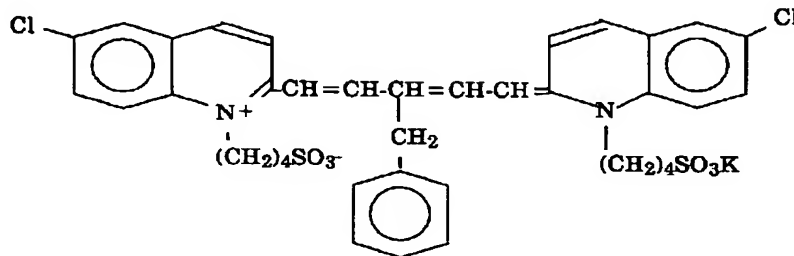
クリスタルバイオレトラクトン（電子供与性染料前駆体）3部を酢酸エチル20部に溶解させた後、これにアルキルナフタレン（高沸点溶媒）20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物（タケネートD-110N：武田薬品工業株式会社製の商品名）15部を添加して均一に攪拌した後、フタル化ゼラチン6%水溶液54部中に、ドデシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2部を添加した溶液に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら40℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が $1.6 \mu\text{m}$ となるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【0141】（電子受容性化合物分散液の調製）ビスフェノールA（顕色剤）30部をゼラチン4%水溶液150部に投入し、平均粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ となるようにボールミルを使用して24時間分散し、分散液を得た。

【0142】（赤外光吸収色素溶液の調製）下記化51で表される赤外光吸収色素（メタノール溶液中で $\lambda_{\text{max}} 720 \text{ nm}$ ）1.5gを蒸留水に溶解し100gとした。この水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間攪拌した。

【0143】

【化51】

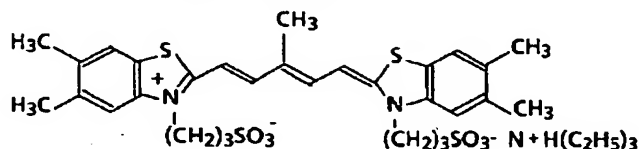


ロフォスフェート（ジアゾ化合物：365nmの波長の光で分解）2.0部を、酢酸エチル20部に溶解した後更にアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3の付加物（カプセル壁剤）15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0146】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化

ゼラチン 6%水溶液 54部とドデシルスルホン酸ナトリウムの 2重量%水溶液 2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水 68部を加えて均一に混合し、攪拌しながら 40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が 1.1 μm となるように 3時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0147】(カプラー分散液の調製) 1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン(カプラー) 30部を、ゼラチン 4%水溶液 150部中に投入*10



【0150】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液をジアゾニウム化合物/カプラーが重量比で 2/3 となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液 50部を加えて、塗布液を得た。

【0151】(3) イエロー記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物: 420nmの波長の光で分解) 3.0部を酢酸エチル 20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン 20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの 1/3 付加物を 15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0152】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの 6重量%水溶液 54部とドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水 68部を加えて均一に混合した溶液を、更に攪拌しながら 40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が 1.0 μm となるように 3時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0153】(カプラー分散液の調製) 2-クロロ-5-(3-(2, 4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド 2部及び 1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 10部を、ゼラチン 4重量%水溶液 200部中に投入し、ボールミルを用い 24時間分散し、カプラーの平均粒子径が 1.2 μm の分散液を得た。

【0154】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化 53 で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中で λmax 700nm) 1.8g を蒸留水に溶解し 100g とした。この 1%水溶液 10g をゼラチン 4%水溶液 50g と混合、1時間攪拌した。

【0155】

*した後、ボールミルを用いて 24時間分散し、カプラーの平均粒子径が 1.2 μm の分散液を得た。

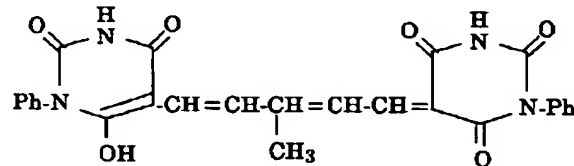
【0148】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化 52 で表される赤外光吸収色素 1.0g を蒸留水に溶解し 100g とした。濃度 10⁻⁵M に希釈して島津分光光度計で測定したところ最大吸収波長は 650nm であった。この 1%水溶液 10g をゼラチン 4%水溶液 50g と混合、1時間攪拌した。

【0149】

【化 52】

【化 53】

20



【0156】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液とを、ジアゾニウム化合物/カプラーの比が重量比で 2/3 となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液 50部を加えて、塗布液を得た。

【0157】(4) 中間層液の調製

ゼラチン 15重量%水溶液 10部に、ポリアクリル酸(商品名ジュリマー AC-10L: 日本純薬株式会社製)の 15%水溶液 3部を加えて均一に混合し、中間層液を得た。

【0158】(5) 保護層液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318: クラレ株式会社製の商品名)の 6%水溶液 100g と、エポキシ変性ポリアミド(FL-71: 東邦化学株式会社製の商品名)の 30%分散液 10g とを混合した液に、ステアリン酸亜鉛 40%分散液(ハイドリン Z: 中京油脂株式会社製の商品名) 15g を添加して保護層液を得た。

【0159】(6) 紫外線吸収剤層液の調製

2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 10部、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール 26部及び 2-(3-tert-ブチル-5-sec-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール 47部(何れも紫外線吸収剤)を、各々トリノニルフォスフェート(高沸点溶媒) 42部と酢酸エチル 47部とを混合した溶液に添加して加熱溶解した。得られた溶液を、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ 10

50

部を添加したゼラチン 8%水溶液 1, 0 0 0 部に投入し、コロイドミルを用いて平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ となるように乳化分散した。得られた乳化分散液に、更にゼラチン 8%溶液 2 0 0 部を添加して紫外線吸収剤層液を得た。

【0160】(7) 記録材料の作製

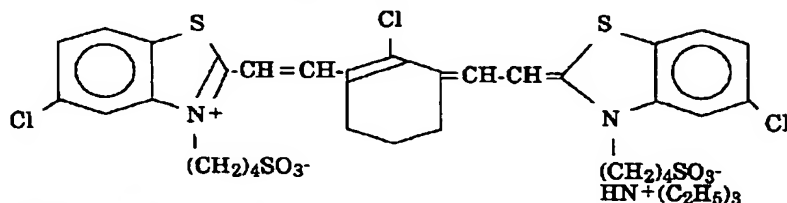
上質紙に酸化チタンを含有したポリエチレンで両面ラミネートした支持体の片面上に、支持体側から順にシアン記録層液、紫外線吸収剤層液、マゼンタ記録層液、中間層液、イエロー記録層液及び保護層液となるように多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が 6.1 g/m^2 、紫外線吸収剤層が 2.0 g/m^2 、マゼンタ感熱記録層が 7.8 g/m^2 、中間層が 1.0 g/m^2 、イエロー感熱記録層が 7.2 g/m^2 及び保護層が 2.0 g/m^2 となるように各塗布液を塗布した。塗布後乾燥し、分光反射スペクトルを測定すると、シアン記録層は 840 nm 、マゼンタ記録層は 810 nm 、イエロー記録層は 790 nm に吸収極大波長を有する赤外吸収物質が含有されていることがわかった。

【0161】 (8) 赤外レーザー記録

得られた記録材料を用い、保護層の側から波長785nmの半導体レーザー（SONY社製SLD304-1）を画像様に照射してイエロー記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で40mJ/mm²のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.45であった。

【0162】次に、発光中心波長が420nmで出力40Wの紫外線ランプ下に10秒間曝し、イエロー記録層を光定着した後次いで、波長807nmの半導体レーザー（SONY社製SLD304-24）を画像様に照射してマゼンタ記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で60mJ/mm²のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.60であった。

【0163】更に次に、発光中心波長が365nmで出力40Wの紫外線ランプ下に15秒間曝し、マゼンタ感熱記録層を光定着した後、最後に波長830nmの半導体レーザー（SONY社製SLD304-3）を画像様に照射してシアン記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で80mJ/mm²のエネルギーとなるよう*



【0168】（塗布液の調製）電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液50部と電子受容性化合物分散液250部

*に調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.75であった。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。

【0164】(实施例2)

(1) シアン記録層液の調製

(電子供与性染料前駆体を含むカプセル液の調製)

3-(1-エチル-2-メチルインドール-1-イル)-3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-4-アザフタリド(電子供与性染料前駆体) 10部を酢酸エチル 24部に溶解させた後、これに α -イソプロピルフェニル- β -フェニルエタン(高沸点溶媒) 14部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物(タケネートD-110N:武田薬品工業株式会社製の商品名) 20部を添加して均一に攪拌した後、フタル化ゼラチン8%水溶液70部中に、ドデシルスルホン酸ナトリウム10%水溶液5部を添加した溶液に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水20部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら40℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が1.3 μ mとなるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【０１６５】（電子受容性化合物分散液の調製）
 ｐ－ジメチル－ α －（ｐ－ヒドロキシフェニル）
 ベンゼン（顔色剤）１０部を２％Ｗ５０３１部を加えた
 ゼラチン４％水溶液１５０部に投入し、平均粒子径が
 ０．６ μ ｍとなるようにボールミルを使用して２４時間
 分散し、分散液を得た。

【0166】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化54で表される赤外光吸収色素2.0gを蒸留水に溶解し100gとした。濃度 10^{-5} Mに希釈して島津スペクトロフォトメータで測定したところ最大吸収波長は807nmであった。この1%水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間攪拌した。

【0167】

【化 5 4】

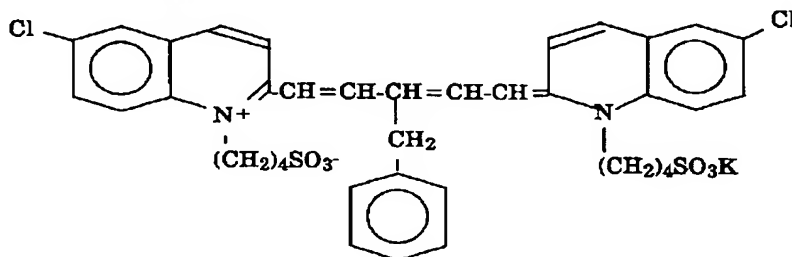
00部、ゼラチン15%水溶液15部を混合し、さらに赤外光吸収色素溶液40部を加えてシアン感熱記録層塗

布液を得た。

【0169】(2) マゼンタ感熱記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 2-ヘキシル-4-N-(1-メチル-2-(p-メトキシフェノキシ)エチル-N-ヘキシルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物: 365nmの波長の光で分解) 10部を、酢酸エチル 70部に溶解した後更にトリクレジルホスフェート 10部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレンジソシアナート/トリメチロールプロパンの 10 1/3の付加物(カプセル壁剤) 20部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0170】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチン 8%水溶液 20部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 10%水溶液 2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水 10部を加えて均一に混合し、撹拌しながら 40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が 0.5 μm*



【0174】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー乳化分散液をジアゾニウム化合物/カプラーが重量比で 2/3 となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液 50部を加えて、塗布液を得た。 30

【0175】(3) イエロー感熱記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 2, 5-ジブトキシ-4-p-クロロフェニルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物: 420nmの波長の光で分解) 4部、2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物: 420nmの波長の光で分解) 1部を酢酸エチル 4部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてイソプロピルフェニルベンゼン 10部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カ 40 プセル壁剤としてキシリレンジソシアナート/トリメチロールプロパンの 1/3 付加物を 5部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0176】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの 8%水溶液 15部と 2%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水 3部を加えて均一に混合した溶液を、更に撹拌しながら 40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が 0.8 μm となるように 3時間カプセル化反応を行わせてカプセル 50

*mとなるように 3時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0171】(カプラー乳化分散液の調製) 1-(2, 5-ジオクチルフェニル)-3-フェニル-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-ピリミジントリオン(カプラー) 10部を 1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 10部と共に酢酸エチル 35部に溶解した後、更にトリクレジルホスフェート 3部を加え、均一に混合してカプラーの溶液を得た。得られたカプラー溶液をゼラチン 8%水溶液 30部中に添加し、ホモジナイザーで乳化分散し、平均粒径が 0.4 μmの乳化分散液を得た。

【0172】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化 55 で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中で λmax 720nm) 1.5gを蒸留水に溶解し 100gとした。この水溶液 10gをゼラチン 4%水溶液 50gと混合、1時間撹拌した。

【0173】

【化 55】

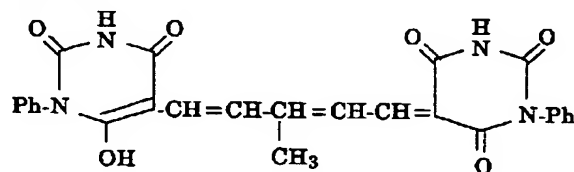
溶液を得た。

【0177】(カプラー乳化分散液の調製) 2, 5-ジヘプチルオキシアセトアセトアニリド 10部及び 1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 10部を、酢酸エチル 30部に溶解したものをゼラチン 15%水溶液 20部中に添加し、ホモジナイザーを用いて、平均粒子径が 0.3 μmになるよう乳化分散した。

【0178】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化 56 で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中で λmax 700nm) 1.8gを蒸留水に溶解し 100gとした。この 1%水溶液 10gをゼラチン 4%水溶液 50gと混合、1時間撹拌した。

【0179】

【化 56】



【0180】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液とを、ジアゾニウム化合物/カプラーの比が重量比で 2/3 となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液 50部を加えて、塗布液を得

た。

【0181】(4) 中間層液の調製

実施例 1 と同様にして、中間層液を得た。

【0182】(5) 保護層液の調製

実施例 1 と同様にして、保護層液を得た。

【0183】(6) 紫外線吸収剤層液の調製

実施例 1 と同様にして、紫外線吸収剤層液を得た。

【0184】(7) 記録材料の作製

実施例 1 と同様にして、ポリエステル支持体（東レ製 E68L）の片面上に公知のゼラチン下塗り層（厚み $2\ \mu$ ）を設けた後、多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が $4.5\ \text{g}/\text{m}^2$ 、紫外線吸収剤層が $3.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 、マゼンタ感熱記録層が $3.8\ \text{g}/\text{m}^2$ 、中間層が $2.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 、イエロー感熱記録層が $5.6\ \text{g}/\text{m}^2$ 及び保護層が $2.0\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように各塗布液を塗布した。塗布後乾燥し、分光反射スペクトルを測定すると、シアン記録層は $950\ \text{nm}$ 、マゼンタ記録層は $840\ \text{nm}$ 、イエロー記録層は $790\ \text{nm}$ に吸収極大波長を有する赤外吸収物質が含有されていることがわかった。

【0185】(8) 赤外レーザー記録

得られた記録材料を用い、保護層の側から波長 $785\ \text{nm}$ の半導体レーザー（SONY 社製 SLD304-1）画像様に照射してイエロー記録画像を得た。レーザーの出力は、1 ミリ秒間で $45\ \text{mJ}/\text{mm}^2$ のエネルギー

一となるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ 1.56 であった。

【0186】次いで波長 $830\ \text{nm}$ の半導体レーザー（SONY 社製 SLD304-3）を画像様に照射してマゼンタ記録画像を得た。レーザーの出力は、1 ミリ秒間で $70\ \text{mJ}/\text{mm}^2$ のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ 1.80 であった。

10 【0187】最後に、波長 $980\ \text{nm}$ の色素レーザー（Spectra Physics 社製）を画像様に照射してシアン記録画像を得た。レーザーの出力は、1 ミリ秒間で $100\ \text{mJ}/\text{mm}^2$ のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ 1.90 であった。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。この発色後のサンプルは、発光中心波長が $365\ \text{nm}$ 、 $420\ \text{nm}$ でそれぞれ出力 $40\ \text{W}$ の紫外線ランプ下に 15 秒間曝すことにより、不要なジアゾ化合物が光分解し、画像が安定化される。